

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231329

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18
232/08		232/08
C 0 9 D 5/03		C 0 9 D 5/03
127/12		127/12
145/00		145/00
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-307593	(71) 出願人 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成 9 年(1997)11月10日	(72) 発明者 石田 徹 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-318190	(72) 発明者 高倉 輝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平 8 (1996)11月28日	(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	
(31) 優先権主張番号	特願平8-337264	
(32) 優先日	平 8 (1996)12月17日	
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	

(54) 【発明の名称】 主鎖に環を有するフッ素系共重合体

(57) 【要約】

【課題】耐薬品性、耐汚染性、耐候性に優れた塗膜を与え、また優れた貯蔵安定性や乾燥性を有する粉体塗料を与えるフッ素系共重合体の提供。

【解決手段】フルオロオレフィンに基づく重合単位／2，5－ノルボルナジエンなどに基づく重合単位／アリルアルコールなどに基づく重合単位／脂環式ビニルエーテルなどに基づく重合単位からなる、数平均分子量が2500～100000である共重合体主鎖に環を有するフッ素系共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b)フルオロオレフィンと共重合しうる不飽和基を環に有する環状単量体に基づく重合単位、(c)硬化性部位を有するがエステル結合およびエーテル結合をいずれも有しないエチレン性不飽和化合物に基づく重合単位、および任意に(d)エチレン、プロピレンおよびイソブチレンから選ばれる1種以上のオレフィンに基づく重合単位または脂肪族環を有するビニルエーテルに基づく重合単位からなり、(a)、(b)、(c)および(d)の合計に対するそれぞれの割合が(a)35~65モル%、(b)5~45モル%、(c)1~30モル%および(d)0~40モル%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフによるポリスチレン換算値による数平均分子量が2,000~100,000の範囲であるフッ素系共重合体であって、共重合体の主鎖に前記環状単量体に基づく環を有するフッ素系共重合体。

【請求項2】環状単量体の環が脂肪族環または複素環である請求項1記載のフッ素系共重合体。

【請求項3】環状単量体がノルボルナジエン類またはノルボルネン類である請求項1記載のフッ素系共重合体。

【請求項4】(c)の硬化性部位がエポキシ基、水酸基またはカルボキシル基である請求項1、2または3記載のフッ素系共重合体。

【請求項5】請求項1、2、3または4記載のフッ素系共重合体と硬化剤を含む塗料用樹脂組成物。

【請求項6】請求項1、2、3または4記載のフッ素系共重合体と硬化剤を含む粉体塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐薬品性、汚れ落ち性、耐雨すじ汚れ性、耐候性などに優れた塗膜を与え、また粉体塗料などとしたときに優れた貯蔵安定性や乾燥しやすさを与える、主鎖に環を有するフッ素系共重合体およびこの共重合体を含む塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフッ化ビニリデンを主成分とする熱可塑性のディスパーション型フッ素樹脂塗料やフルオロオレフィンとビニルエーテルまたはビニルエステルとの共重合体を主成分とする溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料は塗膜の耐食性や耐久性、汚れの落ちやすさなどの理由から重防食用、建築用、工業用などの塗料分野で近年広く使用されるようになってきた(特公昭60-21667、特開昭59-102962、特開昭61-57609)。

【0003】また、年々深刻化する環境汚染問題に対して有機溶剤排出量を削減した低公害型の粉体フッ素樹脂塗料が提案されている(特開平1-103670、特開平2-60968、特開平6-345822、特開平7

-145332)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリフッ化ビニリデンを主体とするフッ素樹脂塗料は熱可塑性であるために高温での焼き付けが必要であり、かつ結晶性の樹脂であることから塗膜の光沢が不十分なものしか得られず用途が制限される問題点がある。またフッ化ビニリデンにテトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレンを共重合させて得られる低融点フッ素樹脂塗料も提案されている(特開平3-220272)が、硬化部位を有しないために架橋塗膜を形成せず耐溶剤性や機械的強度に劣る。

【0005】他方、熱硬化性フッ素樹脂塗料は硬化部位を有するので比較的低い温度で粉体塗装でき光沢、透明性、耐溶剤性、機械的強度に優れた塗膜を得ることができる。しかし、従来の粉体フッ素樹脂塗料は貯蔵安定性を向上させるために、フッ素樹脂のガラス転移温度(以下、 T_g という)が高くなるようなビニルエーテル単量体やビニルエステル単量体を共重合させたり、硬化部位を有する単量体として水酸基、エポキシ基またはカルボキシル基を有するビニルエーテル単量体、アリルエーテル単量体またはクロトン酸アルキル単量体を共重合させている。

【0006】このため、結果的に沸点が高い単量体を使用することになる。このフッ素樹脂は熱的にそれほど安定ではないため高温で乾燥できず、乾燥時に未反応の高沸点単量体やその他が残存するため粉体の固形分率を上げにくく、また粉体の着色やゲル物が生じる問題点があった。

【0007】また T_g を高くする目的で2,5-ノルボルナジエン、カルボン酸ビニルおよび水酸基を有するビニル単量体を共重合した塗料用含フッ素共重合体も提案されている(特開平6-122730)。しかし、この水酸基を有するビニル単量体として説明されているのは、全てヒドロキシエチルクロトネート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテルおよびヒドロキシエチルメタクリレートのごとく分子内に「水酸基とエステル結合」または「水酸基とエーテル結合」を有する単量体、すなわち硬化性部位を有する単量体にエステル結合やエーテル結合を有するものである。

【0008】この単量体を共重合した含フッ素共重合体は酸化を受けやすく、この含フッ素共重合体を含む粉体塗料の場合には、加熱時にゲル化、分子量の増大および着色をもたらすため乾燥が容易ではない。

【0009】また近年塗装物品の表面の汚れを解決するために、多フッ素化カーボン鎖と親水性基を有する重合体を添加した塗料用組成物が提案されている(特開平1-198653)。しかし、この提案の塗料用組成物は、雨水による斑点状の汚れの発生を防止する効果は認

められるが、屋外物品、例えば建築物の窓枠の下などの雨水が集まって流れる部分に発生するすじ状の汚れ（以下、雨すじ汚れという）を防止する点については充分なものではなかった。

【0010】また、オルガノシリケートの縮合物を配合してなる塗料用組成物が提案されている（WO94/06870）。しかし、この提案の組成物は、長期的に観察すると雨すじ汚れの低減効果は確認されるが、屋外曝露初期に雨すじ汚れが発生しやすい問題点があった。また、この組成物による塗膜は、その上に同種の塗料を再塗装（リコート）すると、層間の付着性が低く剥離を生じることがあった。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位、（b）フルオロオレフィンと共重合しうる不飽和基を環に有する環状単量体に基づく重合単位、（c）硬化性部位を有するがエステル結合およびエーテル結合をいずれも有しないエチレン性不飽和化合物に基づく重合単位、および任意に（d）エチレン、プロピレンおよびイソブチレンから選ばれる1種以上のオレフィンに基づく重合単位または脂肪族環を有するビニルエーテルに基づく重合単位からなり、（a）、（b）、（c）および（d）の合計に対するそれぞれの割合が（a）35～65モル%、（b）5～45モル%、（c）1～30モル%および（d）0～40モル%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフによるポリスチレン換算値による数平均分子量が2,000～100,000の範囲であるフッ素系共重合体であって、共重合体の主鎖に前記環状単量体に基づく環を有するフッ素系共重合体を提供する。

【0012】また、このフッ素系共重合体と硬化剤を含む塗料用樹脂組成物、およびこのフッ素系共重合体と硬化剤を含む粉末塗料用樹脂組成物を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】重合単位（a）を与えるフルオロオレフィンとは、1個以上のフッ素原子を有する重合性オレフィンを意味する。具体的には、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンなどが好ましく、特にテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどの炭素数2～3のパーハロオレフィンが好ましい。

【0014】貯蔵安定性、低着色性などが重要である場合には塩素原子を含まないフルオロオレフィンが望ましい。なかでも低着色性の観点などからテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0015】重合単位（b）はフルオロオレフィンと共重合しうる不飽和基を環に有する環状単量体に基づく重

合単位であり、本発明の共重合体の主鎖はこの環を有するものである。共重合体の主鎖に環を有するとは、環を構成する炭素原子の2以上が共重合体の主鎖を構成する炭素連鎖中の炭素原子であることを意味する。

【0016】重合単位（b）を与える単量体としては、フルオロオレフィンと共重合しうる環状の不飽和基を有する単量体であれば限定されず、この環が脂肪族環または複素環である化合物が好ましい。また、この単量体はエステル結合を有しないものが好ましい。

【0017】上記環が脂肪族環である化合物としては、ノルボルナジエン類、ノルボルネン類、ジシクロペンタジエンなどの2個以上の脂肪族環を有する化合物、またはシクロヘキセン、シクロペンテン、シクロペンタジエンなどの1個の脂肪族環を有する化合物などが挙げられる。

【0018】ノルボルナジエン類としては、2-アセトキシ-3-フェニル-2, 5-ノルボルナジエンなどのアリール基を有する2, 5-ノルボルナジエンおよび2, 5-ノルボルナジエンなどが挙げられる。

【0019】ノルボルネン類としては、5-エチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンなどのアルキル基を有する2-ノルボルネン、5-エチリデンビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンなどのアルキリデン基を有する2-ノルボルネン、5-ビニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-アリルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンなどのアルケニル基を有する2-ノルボルネン、3-フェニル-2-ノルボルネンなどのアリール基を有する2-ノルボルネンおよび2-ノルボルネンなどが挙げられる。

【0020】重合単位（b）を与える単量体がアルケニル基を有する場合、環中の不飽和基に比べアルケニル基は重合性が低いため、アルケニル基は重合後も残存するので酸化してエポキシ基などに変換することもできるし、そのまま加硫部位として利用することもできる。

【0021】上記環が複素環である化合物としては、ジヒドロフラン、フラン、γ-ピラン、ピロール、チオフェンなどが挙げられる。

【0022】重合性および高T_gを与えるという観点から、5-エチリデンビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ビニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、2, 5-ノルボルナジエン、2-ノルボルネン、が好ましい。より好ましくは2, 5-ノルボルナジエン、2-ノルボルネンである。

【0023】重合単位（c）は硬化性部位を有するがエステル結合およびエーテル結合をいずれも有しないエチレン性不飽和化合物に基づく重合単位である。重合単位（c）は環を有しない単量体であるか、または環を有する場合その環にはフルオロオレフィンと共重合しうる不飽和基を有しない単量体に基づくものであり、重合単位（b）とは異なる。

【0024】硬化性部位としては、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、加水分解性シリル基、アミノ基、カルボニル基、チオール基、アルデヒド基などが挙げられる。また、本発明のフッ素系共重合体を粉体塗料に応用する場合には、硬化性部位として水酸基、エポキシ基またはカルボキシル基が特に好ましい。

【0025】重合単位(c)にはエステル結合およびエーテル結合がいずれも存在しないことが必須であり、またフッ素原子を有しないものが好ましい。重合収率が高いこと、貯蔵安定性、入手の容易性、硬化剤との反応性および沸点を考慮すると水酸基を有する単量体としては水酸基を有する α -オレフィン類が好ましく、エポキシ基を有する単量体としてはビニル基を有するエポキシ化合物類が好ましく、カルボキシル基を有する単量体としては不飽和カルボン酸類が好ましい。

【0026】水酸基を有する α -オレフィン類としては、アリルアルコールが好ましい。ビニル基を有するエポキシ化合物としては、3-ビニルシクロヘキセンオキシドなどのビニル基を有する脂環式エポキシ化合物、1、3-ブタジエンモノエポキシドなど直鎖状または分岐状のエポキシ化合物などが例示される。

【0027】また、不飽和カルボン酸類としては、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、3-ヘキセン酸、4-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸、5-ヘプテン酸、6-ヘプテン酸、6-オクテン酸、7-オクテン酸、7-ノネン酸、8-ノネン酸、8-デセン酸、9-デセン酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、11-トリデセン酸、12-トリデセン酸などが例示される。また、カルボキシル基がビニルエーテルによってブロックされた単量体を共重合した後、酸性条件下で解離させてもよい。

【0028】重合単位(d)を与える単量体は任意成分であり、この単位を全く含まなくともよいが、重合単位(d)を与える単量体を使用することにより本発明のフッ素系共重合体の柔軟性が向上し、また意外なことに重合単位(d)を多く含有するほど高温加熱時の着色が少なくなる。

【0029】重合単位(d)を与える単量体は、エチレン、プロピレンおよびイソブチレンから選ばれる1種以上のオレフィン、またはシクロヘキシルビニルエーテルなどの脂肪族環を有するビニルエーテルである。カルボン酸ビニルおよび直鎖状のアルキルビニルエーテルは着色が大きいため本発明に適さないが、意外にもシクロヘキシルビニルエーテルなどの脂肪族環を有するビニルエーテルは特異的に着色が少ない特徴を有する。これらのオレフィンとビニルエーテルは併用してもよい。着色を低減する効果が大きいため重合単位(d)を与える単量体としては脂肪族環を有するビニルエーテルが好ましい。前記脂肪族環を有するビニルエーテルは重合単位(b)とは異なり脂肪族環にはフルオロオレフィンと共

重合しうる不飽和基を有しない。

【0030】本発明の上記重合単位(a)、(b)、(c)および(d)の合計に対するそれぞれの割合は(a)35~65モル%、(b)5~45モル%、(c)1~30モル%および(d)0~40モル%である。好ましいそれぞれの割合は(a)40~60モル%、(b)10~40モル%、(c)5~30モル%および(d)0~20モル%である。ここで重合単位(d)の割合が0モル%とは、重合単位(d)を全く含まなくともよいことを意味する。

【0031】本発明のフッ素系共重合体を塗料に用いる場合、重合単位(a)の割合が少なすぎると耐候性に劣り、多すぎると塗料用硬化剤との相溶性や被塗装物との密着性に劣る。重合単位(b)の割合が少なすぎるとフッ素系共重合体の T_g を高くできず、多すぎると得られる塗膜の耐候性が損なわれる。重合単位(c)の割合が少なすぎると得られる塗膜の架橋が充分でなく、多すぎるとフッ素系共重合体の T_g を高くできない。重合単位(d)の割合が多すぎるとフッ素系共重合体の T_g を高くできない。

【0032】本発明のフッ素系共重合体は、 T_g が30~100℃の範囲にあるものが好ましい。粉体塗料に用いる場合は、 T_g が40~80℃の範囲にあることが好ましい。 T_g が低すぎると粉体粒子のブロッキングが生じ、 T_g が高すぎると加熱塗装時に十分な流動性が得られず塗膜の外観を損なうため好ましくない。

【0033】本発明のフッ素系共重合体の「ゲルパーミエーションクロマトグラフによるポリスチレン換算値による数平均分子量」(以下、単に M_n という)は、2,000~100,000であり、好ましくは2,500~100,000であり、より好ましくは3,000~30,000である。

【0034】本発明のフッ素系共重合体を塗料に用いる場合の M_n は、2,000~50,000が好ましく、より好ましくは3,000~20,000であり、さらに好ましくは3,000~10,000である。 M_n が小さすぎると、十分な耐候性が得られず、また大きすぎるとワニスの粘度が大きく塗装作業性が劣り、特に粉体塗料に用いる場合には熔融粘度が大きすぎて平滑な塗膜が得られないため好ましくない。

【0035】本発明のフッ素系共重合体を塗料に用いる場合、必要に応じて硬化剤、硬化補助触媒、表面調整剤、表面平滑剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色顔料、メタリック顔料、体質顔料などを本発明の塗料用樹脂組成物に配合できる。また、フッ素系共重合体とともに一般の塗料用組成物に用いる公知のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などの樹脂を併用してもよい。

【0036】硬化剤としては、メチロール化メラミン、

メチロール化ベンゾグアナミン、アミノ樹脂、ブロックイソシアネート、有機アミン、有機金属化合物、金属キレート化合物、酸、塩基、ブロック化された酸、ブロック化された塩基などが挙げられる。

【0037】本発明の塗料用樹脂組成物に硬化剤を配合する場合の配合割合は、フッ素系共重合体100重量部に対して5~70重量部程度が好ましく、1~50重量部がより好ましい。

【0038】フッ素系共重合体の硬化性部位がエポキシ基の場合には、硬化剤として二塩基酸、カルボキシル基がブロックされた二塩基酸、ポリカルボン酸無水物、ジシアンジアミド、ブロックイソシアネート化合物などが用いられる。いずれの硬化剤を使用する場合もフッ素系共重合体は硬化性部位としてエポキシ基以外に水酸基を有していてもよい。特に硬化剤が酸無水物の場合には水酸基が併存すると硬化反応性向上に役立つため好ましい。

【0039】二塩基酸としては、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族二塩基酸、イソフタル酸、トリメリット酸などの芳香族二塩基酸があり、脂肪族二塩基酸が好ましく、ドデカン二酸がさらに好ましい。

【0040】カルボキシル基がブロックされた二塩基酸としては、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジドなどのヒドラジド系化合物がある。

【0041】また上記二塩基酸がビニルエーテルでブロックされた化合物も使用でき、この場合のビニルエーテルとしてはメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルなどがある。

【0042】上記硬化剤を使用する場合には硬化反応を促進させるため硬化補助触媒を併用してもよい。このような硬化補助触媒としてはイミダゾールおよびその誘導体、ジアミノジフェニルメタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンなどのアミン系化合物が挙げられる。さらに室温での貯蔵安定性を向上させるためにギ酸や酢酸などの有機酸を併用してもよい。

【0043】またポリカルボン酸無水物としては、無水コハク酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ポリ酸無水物（商品名 ADDITOL VXL1381：ヴィアノヴァ社製）などが挙げられる。

【0044】またフッ素系共重合体がエポキシ基を有する場合にはカチオン重合触媒を用いても硬化できる。この触媒は加熱されることにより活性化されカチオン種ま

たはルイス酸を生成しエポキシ基の開環重合を行う。このような触媒としては芳香族スルホニウム塩などが挙げられる。またPolymer Bull., 33, 347-353, 1994 に記載されているようなイミダゾールの銅錯体も同様に使用できる。

【0045】またフッ素系共重合体の硬化性部位が水酸基のみである場合にはブロックイソシアネート化合物、ウレトジオン化合物、テトラメトキシグリコールウリル（商品名POWDERLINK 1174：アメリカンサイアナミド社製）などを硬化剤として用いることが好ましい。

【0046】ブロックイソシアネート化合物としてはイソシアネート基をε-カプロラクタム、フェノール、メチルエチルオキシムケトンなどのブロック化剤でブロックしたヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、またはこれらポリイソシアネート化合物の二量体、三量体などのポリイソシアネート化合物が使用できる。また、ジブチルスズジラウレートなどの硬化補助触媒を併用してもよい。

【0047】フッ素系共重合体が硬化部位としてカルボキシル基を有する場合にはエポキシ基を有する化合物、酸アミド基を有する化合物などが硬化剤として用いられ、具体的にはトリグリシジルイソシアヌレート、ポリエポキシドなどが挙げられる。

【0048】本発明のフッ素系共重合体を塗料用樹脂組成物に用いる場合に親水性基を有する重合体を配合すると塗膜に親水性を付与できるため耐雨すじ汚れ性が向上する。ここで親水性基を有する重合体としては、ポリ酢酸ビニルの部分加水分解物、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分加水分解物、またはエチレンオキシドの付加重合体を側鎖に有するアクリル酸エステル系またはメタクリル酸エステル系重合体が好ましい。

【0049】塗膜表面から脱落しにくいことおよび塗装時の流動性が良いことなどから、親水性基を有する重合体の M_n は500~5,000が好ましく、500~2,000がより好ましい。

【0050】充分な親水性が得られることおよび吸湿性が高すぎず粉体塗料に用いる場合に粉体がブロッキングしにくいことなどから、上記部分加水分解物は加水分解率70~90%の部分加水分解物が好ましい。

【0051】またエチレンオキシドの付加重合体を側鎖に有するアクリル酸エステル系またはメタクリル酸エステル系重合体におけるエチレンオキシドの重合度は5~20が好ましい。この重合体は、フルオロアルキル基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが共重合されたものでもよい。

【0052】本発明の塗料用樹脂組成物に親水性基を有する重合体を配合する場合の配合割合は、フッ素系共重合体100重量部に対し1~20重量部程度が好まし

く、1～10重量部がより好ましい。このような配合割合とすることにより、適切な親水性が得られ、雨すじ汚れが発生しにくくなり、また粉体塗料に用いる場合に粉体の吸湿性が大きすぎることもないので粉体がブロッキングすることもない。

【0053】フッ素系共重合体の硬化性部位がエポキシ基である場合のエポキシ当量は250～3,000mg KOH/gの範囲にあるものが好ましく、特に600～1,500mg KOH/gの範囲にあるものが好ましい。エポキシ当量が小さすぎると塗膜が硬くなりすぎ脆くなり、大きすぎると塗膜の機械的強度が劣り、好ましくない。

【0054】フッ素系共重合体の硬化性部位が水酸基である場合の水酸基価は10～150mg KOH/gの範囲にあるものが好ましく、フッ素系共重合体の硬化性部位がカルボキシル基である場合の酸価は10～200mg KOH/gの範囲にあるものが好ましい。水酸基価または酸価が小さすぎると塗膜の機械的強度が劣り、水酸基価または酸価が大きすぎると塗膜が硬くなりすぎ脆くなり、好ましくない。

【0055】フッ素系共重合体がエポキシ基と水酸基を有する場合には、水酸基価は10～100mg KOH/gで、かつエポキシ当量が600～3,000mg KOH/gの範囲にあるものが好ましい。

【0056】本発明のフッ素系共重合体を粉体塗料に用いる場合、通常上記の硬化部位を有するフッ素系共重合体、親水性基を有する重合体、硬化剤、触媒および各種添加剤を粉末化する。粉末化に際し、常温で固体でありかつブロッキング現象を起こさないためには、フッ素系共重合体を170℃で1時間加熱したときのフッ素系共重合体中の揮発成分（溶剤など）の残存量（加熱残量）は3%以下、さらには2%以下、特に1%以下、であることが好ましい。

【0057】加熱残量が3%を超えると貯蔵安定性が悪く、また加熱塗装時に塗膜のふくれ、ピンホールなどの不具合を生じるため好ましくない。この目的のためには重合単位（b）、（c）、（d）を与える単量体の沸点は低い方が好ましい。好ましい沸点は常圧で180℃以下である。

【0058】本発明の粉体塗料用組成物を粉末化する方法には、フッ素系共重合体、親水性基を有する重合体、

硬化剤、触媒および各種添加剤の混合物を乾式混合し、100～120℃で熱熔融混練した後に粉碎、分級して粉末化する方法、上記混合物の溶液を二酸化炭素および極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることにより粉末化する方法などがある。

【0059】また粉体粒子のブロッキング防止や流動性向上の目的で粒子表面を有機および/または無機の微粒子で被覆できる。このような無機微粒子としては硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化アンチモン、二酸化チタン、酸化鉄、微粉末シリカなどが挙げられる。有機微粒子としてはポリオレフィン、アクリル系共重合体などが挙げられる。

【0060】

【実施例】実施例（例1～7、例13、例19～25）、比較例（例8～12、例14～17、例26～30）および親水性共重合体の合成例（例18）を挙げて本発明を詳細に説明する。以下において、一部の化合物を表1～2に示す略称で記載する。

【0061】

【表1】

CTFE	: クロロトリフルオロエチレン
HFP	: ヘキサフルオロプロピレン
TFE	: テトラフルオロエチレン
Tr 1FE	: トリフルオロエチレン
NB	: 2-ノルボルネン
NBD	: 2, 5-ノルボルナジエン
AA	: アリルアルコール
UA	: ウンデセン酸
VCHO	: 3-ビニルシクロヘキセンオキシド
CHVE	: シクロヘキシルビニルエーテル
ET	: エチレン
IBT	: イソブチレン

【0062】

【表2】

AGE	: アリルグリシジルエーテル
HBVE	: 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル
HEAE	: 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル
HEC	: クロトン酸2-ヒドロキシエチル
VP	: ビバリン酸ビニル
VB	: 安息香酸ビニル
Veova-9	: 商品名、シェル社製の分岐状カルボン酸(炭素数9)のビニルエステル
HCFC225	: ジクロロペンタフルオロプロパン
PBPV	: t-ブチルパーオキシビバレート
TGI	: トリグリシジリソシアヌレート
DDC	: ドデカン二酸
DDCDH	: ドデカン二酸ジヒドラジド
MID	: 2-メチルイミダゾール
DBTDL	: ジブチルスズジラウリレート

【0063】「例1」内容積2.5Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧50kg/cm²G)にNBD40.3g、CHVE27.5g、AA12.7gを仕込み、冷却脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して溶存空気を除去した。次に、HCFC225の177g、TFE131.3gをオートクレーブ中に導入し昇温した。

【0064】オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点で圧力10.0kg/cm²Gを示した。その後、PBPVの50%HCFC225溶液2ccを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い圧力を維持しつつ、TFEを218.8g、CHVEを70.0g、NBDを100.8g、AAを31.7g連続的に加え反応を続行させた。

【0065】なお、反応進行中、PBPVの50%HCFC225溶液23ccを連続的に加えた。10時間後、各単量体の供給を停止し2kg/cm²Gまで反応を続行し、その後オートクレーブを水冷し、反応を停止した。

【0066】室温に達した後、未反応モノマーをバージし、オートクレーブを開放した。得られたポリマーを4mmHgの減圧下で5時間かけて溶剤を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。¹³C-NMRによる組成分析の結果を表3上段(「/」の右)に示す。また、仕込みモノマー組成を表3上段(「/」の左)に示す。

【0067】「例2~17」例1と同様にして表3~5上段(「/」の左)に示す仕込みモノマー組成により、共重合を行いフッ素系共重合体の粉末を得た。¹³C-NMRによる組成分析の結果を同じく表3~5上段(「/」の右)に示す。なお、表3~5の単量体欄のa~dは、それぞれ重合単位(a)~(d)に対応する単

量体の種類を示す。

【0068】「物性測定試験」例1~17で得られたフッ素系共重合体のM_n、T_g、熱安定性(120℃で5時間加熱後の分子量増加率:◎は増加率1.1未満、○は1.2未満、△は1.4未満、×は1.4以上)を表3~5下段に示す。

【0069】「例18」内容積1Lの三口セパラブルフラスコにメタクリル酸メチル23.2g、NKエステルM-40G(商品名:新中村化学社製ポリエチレングリコールモノメタクリレート、エチレンオキシドの重合度7)8.7g、スチレン26.2g、酢酸ブチル300gを仕込み上部空間を窒素ガスで置換する。温度を80℃まで昇温後アゾビスイソブチロニトリルを0.8g添加して反応を開始した後、重合の進行に従ってメタクリル酸メチルを70g、NKエステルM-40Gを26.2g、スチレンを78.5gを加えて反応を進行させた。

【0070】6時間後反応が終了し、冷却後得られたポリマーを4mmHgの減圧下で5時間かけて溶剤を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、親水性基を有するアクリル共重合体からなる親水性共重合体(M_n約2,000)の粉末を得た。

【0071】「例19」例1で得たフッ素系共重合体の粉末37部、親水性共重合体としてメルセンH-6960(商品名:東ソー社製エチレン/酢酸ビニル共重合体の部分加水分解物、M_n約1,000、加水分解率80%)3.7部、アダクトB-1530(商品名:ヒュルズ社製ε-カプロラクタムブロックイソシアネート)9.2部、DBTDL0.12部、モダフロ-2000(商品名:モンサント社製アクリル系重合体のレベリグ剤)0.5部、チヌビン900(商品名:チバガイギー社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)2部、チヌ

ビン144（商品名：チバガイギー社製ヒンダードアミン系光安定剤）0.7部をヘンシェルミキサー（商品名：三井化工機社製ドライブレンダー）により約1分間混合し、ついで90～130℃の温度条件で押し出し混練機アスコニーダーPR-46（プス社製）を用いて熔融混合した。次に10℃に冷却した後衝撃式ハンマーミルで粉碎し、180メッシュの金網でふるいにかけ熱硬化性含フッ素粉体塗料を得た。

【0072】次にリン酸亜鉛処理を施した厚さ1.8mmの鉄板上に上記粉体塗料を乾燥膜厚が40μmになるように静電スプレー塗装し170℃で30分間乾燥硬化させ、表8の塗膜性能試験を行った。結果を表9に示す。

【0073】「例20～30」例2～9および例15～17で得たフッ素系共重合体の粉末から表6～7に示す重量比の樹脂組成物を例19と同様に作製し、例19と

同様に静電塗装して表8の塗膜性能試験を行った。結果を表9～10に示す。

【0074】なお、表6～7においてメルセンH-6822X（商品名）は東ソー社製エチレン／酢酸ビニル共重合体の部分加水分解物（ M_n 約800、加水分解率80%）を、ビニルアルコール#500（商品名）は関東化学社製ポリ酢酸ビニルの部分加水分解物（ M_n 約500、加水分解率78%）を、ビニルアルコール#2000（商品名）は関東化学社製ポリ酢酸ビニルの部分加水分解物（ M_n 約2000、加水分解率78%）を、コロネート2507は日本ポリウレタン社製ε-カプロラクタムブロックイソシアネートを、サンエイドSI-100Lは三新化学社製カチオン重合触媒を表す。

【0075】

【表3】

単量体（モル%）		例1	例2	例3	例4	例5	例6
a	TFE	60/52	60/51		60/50		70/58
a	HFP			70/42			
a	Tr i FE					70/43	
b	NBD	20/26		15/23	20/26	15/30	20/38
b	NB		20/23				
c	VCHO		10/11	5/13			
c	AA	10/ 8			10/ 9	5/ 7	10/ 4
d	CHVE	10/14	10/15	10/22	10/15	10/20	
M_n		6,000	8,300	4,300	5,800	5,100	4,800
T_g (°C)		68	52	48	58	43	62
熱安定性		◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0076】

【表4】

単量体 (モル%)		例7	例8	例9	例10	例11	例12
a	TFE	60/49					50/48
a	CTFE		60/52	50/51	50/51	50/50	
b	NBD	20/21	20/25				
c	VCHO	10/16					
d	CHVE	10/14		20/19			
	VP		10/15	20/22	20/21		20/22
	Veova-9				20/20	20/22	10/9
	VB					10/8	10/9
	HBVE			10/8			10/12
	HEAE				10/8	10/9	
	HEC		10/8				
	AGE					10/11	
M _n		8,100	5,300	8,100	5,400	4,600	6,700
T _g (°C)		72	62	58	52	49	43
熱安定性		◎	×	×	×	×	×

【0077】

【表5】

単量体 (モル%)		例13	例14	例15	例16	例17
a	TFE		60/51	60/52		
a	HFP	70/42				
a	TriFE				50/51	50/50
a	CTFE					
b	NBD	15/23		15/22		
b	NB		20/23			
c	UA				10/8	
c	AA	5/13				
d	ET	10/22		10/15		
d	IBT		10/15			
	VP				20/21	10/8
	Veova-9				20/20	20/22
	HEAE		5/6			
	AGE		5/5	15/11		10/9
	HBVE					10/11
M _n		4,300	7,300	5,100	5,400	4,600
T _g (°C)		46	51	43	52	49
熱安定性		◎	△	△	×	×

【0078】

【表6】

	例19	例20	例21	例22	例23	例24
フッ素系共重合体 例1 例2 例3 例4 例5 例6	37	36	36	39	37	37
親水性共重合体 メルセンH-6960 メルセンH-6822X ビニルアルコール#500 ビニルアルコール#2000 例18	3.7	3.6	3	3.9	2.4	3.7
硬化剤 アダクトB-1530 コロネート2507 DDC	9.2	2.5		8.7	9.2	8.8
触媒 サンエイドSI-100L DBTDL MID	0.12	0.2	0.8	0.12	0.12	0.12
添加剤 モダフロー2000 チヌピン900 チヌピン144	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7

【0079】

【表7】

	例25	例26	例27	例28	例29	例30
フッ素系共重合体 例7 例8 例9 例15 例16 例17	38	37	36	36	36	36
親水性共重合体 メルセンF-6822X ビニルアルコール#500 ビニルアルコール#2000 例18	3.8	3	3.6		2.4	
硬化剤 アダクトB-1530 コロネート2507 DDC DDCDH TGI	12.8	5.3	4.7	6.2	2.6	2.3
触媒 DBTDL MID	0.2	0.12	0.12	0.2	0.12	0.1
添加剤 モダフロー2000 チヌビン900 チヌビン144	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7	0.5 2 0.7

【0080】

【表8】

塗料の貯蔵安定性：粉体塗料の15gを内径40mmの試験管に採取し20g/cm²の荷重をかけて40℃に240時間放置してから試料を取り出し、元の粉末状態に戻る場合には良好とし、塊状物が見られる場合には不良とした。

耐溶剤性：キシレンに浸漬した脱脂綿に500g/cm²の荷重をかけて塗膜を往復100回ラビングし、傷の有無やはがれを見る。

耐酸性：塗膜上に10%硫酸を直径1cmとなるようにスポットし60℃で1時間加熱して目視で異常を確認する。○は異常なし、△はややしみ痕。

耐汚染性：塗装試験体を半分に折り曲げ、上部が水平面から30度の角度になり下部が鉛直になるように、塗装面を外にして屋外（川崎市）に暴露した。曝露2ヶ月後の雨すじ汚れの発生状況を観察した。○は異常なし、△はやや雨すじ汚れあり。

耐候性：サンシャインウエザオメーターで6,000時間曝露した後の60°-60°光沢保持率（%）。

【0081】

【表9】

	例19	例20	例21	例22	例23	例24
塗料の貯蔵安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐溶剤性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐酸性	○	○	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	○	○	○
耐候性	9 8	9 7	9 9	9 5	9 8	9 9

【0082】

【表10】

	例25	例26	例27	例28	例29	例30
塗料の貯蔵安定性	良好	不良	不良	不良	良好	不良
耐溶剤性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐酸性	○	○	○	△	○	○
耐汚染性	○	○	○	○	△	△
耐候性	9 8	9 9	9 7	9 2	9 6	8 8

【0083】

【発明の効果】本発明のフッ素系共重合体は耐薬品性、
汚れ落ち性、耐候性などに優れた塗膜を与え、また粉体

塗料などの優れた貯蔵安定性や乾燥性を与える。このフ
ッ素系共重合体と親水性基を有する重合体を併用するこ
とで耐雨すじ汚れ性に優れた塗膜が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

/(C O 8 F 214/18
232:08
216:08)